Ueber das

Sulfophosphazobenzolchlorid

und dessen Homologe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Walter Kärsten

aus Langenweddingen.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1895.

Referent: Professor Dr. A. Michaelis.

Seinem lieben Onkel

Herrn Andreas Freytag

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0038

Einleitung.

Das Phosphorsulfochlorid, $PSCl_3$, wurde von Serullas[1]) entdeckt, indem er Schwefelwasserstoff auf Phosphortrichlorid einwirken liess.

Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von in der Kälte nicht unangenehmen, in der Wärme scharfem, reizendem Geruch, die nach den Untersuchungen von Thorpe[2]) bei 125° C. und einem Barometerstande von 760 mm siedet.

Man hat es bisher auf mannigfache Weise rein erhalten. Wöhler[3]) stellte es dar, indem er erbsengrosse Stückchen von Phosphor in einer Kohlensäureatmosphäre allmählich mit Chlorschwefel erhitzte. Carius[4]) liess 5 Moleküle Phosphoroxychlorid auf 1 Molekül Phosphorpentasulfid einwirken und erhielt neben dem Phosphorsulfochlorid Phosphorsäure, welche beiden Körper er durch fraktionirte Destillation von einander trennte.

---

[1]) Annalen 42.
[2]) Berichte 8, 330.
[3]) Annalen 93, 274.
[4]) Annalen 106, 326.

Die ergiebigsten und einfachsten Methoden sind die von Henry und Torpe. Henry[1]) erhitzte in einer zugeschmolzenen Röhre reines Phosphortrichlorid mit Schwefelblumen, während einiger Stunden auf 130°, indem er dabei ein Verhältniss von einem Molekül Phosphortrichlorid auf etwas mehr als ein Atom Schwefel anwandte. Die resultirende, bräunliche Flüssigkeit unterwarf er der Destillation und erhielt so das Phorphorsulfochlorid als eine farblose Flüssigkeit, die bei 125—128° siedete.

Die Umsetzung drückt die folgende Gleichung aus: $PCl_3 + S = PSCl_3$.

Thorpe[2]) liess im zugeschmolzenen Rohre drei Moleküle Phosphorpentachlorid und ein Molekül Phosphorpentasulfid bei einer Temperatur von 150° C. während weniger Minuten einwirken. Das Reaktionsprodukt ist fast reines Phosphorsulfochlorid:

$$3PCl_5 + P_2S_5 = 5PSCl_3.$$

Bei der Darstellung des zu meinen Versuchen benöthigten Phosphorsulfochlorids hielt ich mich im allgemeinen an diese letzterwähnten Methoden, welche nahezu eine Ausbeute von 85 % der theoretisch berechneten ergaben. Bei der Henry'schen Darstellungsweise ist es vorzuziehen, die Temperatur auf 160—170° C. zu steigern, da anderenfalls die Einwirkung nur langsam vor sich geht.

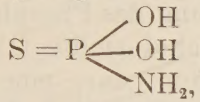
Die bisher bekannten Verbindungen des Phosphorsulfochlorids beschränken sich auf eine sehr geringe Zahl.

---

[1]) Berichte 2, 638.

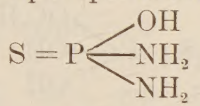
[2]) Zeitschrift der Chemie 1871, 467, Chem. News. 24. 135.

Gladstone und Holme [1]) erhielten beim Schütteln von Phosphorsulfochlorid mit verdünntem Ammoniak die Thiophosphaminsäure:



welche nur in ihren Salzen bekannt ist.

Die Diamidosulfophosphorsäure



wurde von denselben Chemikern durch Behandeln von Phosphorsulfochlorid mit Ammoniakgas gewonnen.

Bei derselben Einwirkung entsteht auch das Thiophosphorsäuretriamid

$$S = P \equiv (NH_2)_3$$

eine gelbliche, amorphe Masse, die in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff kaum löslich ist. Sie wurde von Schiff [2]) zuerst erhalten.

A. Wurtz [3]) gewann durch Einwirken von Phosphorsulfochlorid auf Natronlauge neben Chlornatrium das Natriumsalz der Schwefelphosphorsäure, welches leicht in siedendem Wasser löslich ist und daraus in glänzenden sechsseitigen Tafeln unter Aufnahme von 24 aq. Wasser

$$S = P \equiv (ONa)_2 + 24 \text{ aq.},$$

analog dem phosphorsauren Natrium

$$O = P \equiv (ONa)_3 + 24 \text{ aq.}$$

krystallisirt.

Die Schwefelphosphorsäure ist aus ihrem Natriumsalze durch die schwächste Säure abspaltbar und

---

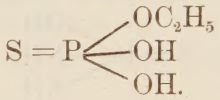
[1]) Quaterly journal of the Chem. Soc. of London 3, 1.

[2]) Annalen 101, 300.

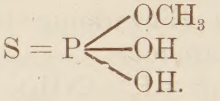
[3]) Annalen 64, 245.

zersetzt sich in freiem Zustande leicht in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff.

Durch Zersetzung des Phosphorsulfochlorids mit gewöhnlichem Alkohol stellte Cloëz[1]) die Aethylsulfooxyphosphorsäure dar, eine ölige, in Wasser unlösliche, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit von der Zusammensetzung:

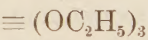


Methylalkohol ergab bei der Einwirkung auf Phosphorsulfochlorid die entsprechende Methylsulfooxyphosphorsäure:



Auch erhielt Cloëz von diesen Säuren leicht verschiedene Salze, welche sich als krystallisirbare, in Alkohol lösliche Verbindungen charakterisiren.

Natriumalkoholat wirkt ebenfalls auf Phosphorsulfochlorid, indem es den Sulfooxyphosphorsäureäthylester



eine farblose, ölige, in Wasser unlösliche, mit Wasserdämpfen destillirbare Flüssigkeit bildet.

Dieser Ester entsteht nach Carius[2]) auch direkt aus Phosphorsulfochlorid und absolutem Alkohol; ebenso nach Michaelis[3]) aus Phosphorsulfobromid $PSBr_3$ und Alkohol. Er besitzt einen eigenthümlichen, an Terpentinöl erinnernden Geruch.

---

[1]) Annalen 64, 321. Berichte 2, 191.

[2]) L. Carius, Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren.

[3]) Berichte 5, 4.

Amylalkohol liefert analoge Derivate. Chevrier[1]) hat die Amylsulfophosphorsäure, einige Salze derselben und den Sulfooxyphosphorsäureamylester dargestellt:

$$S = P \equiv (OC_5H_{11})_3.$$

Die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Anilin ist zuerst von Schiff[2]), dann von Chevrier[3]) untersucht. Beide erhielten neben salzsaurem Anilin das Sulfotriphenylphosphamid

$$S = P \equiv (C_6H_5NH)_3,$$

welches sie jedoch nicht rein darstellen konnten. Erst A. Knop[4]) beschrieb die reine Verbindung. Er stellte sie dar einerseits durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Anilin, andererseits auf dieselbe Weise, wie Schiff und Chevrier.

Das Sulfophosphorsäureanilid ist eine gut krystallisirende Verbindung, die bei 153,5° C. schmilzt.

P. Rudert[5]) erhielt durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Ortho- und Paratoluidin die entsprechenden Verbindungen, so das Ortho-Toluidid, als eine in farblosen Nadeln krystallisirende bei 134,5° schmelzende Substanz, welche in Eisessig, Alkohol, Aceton leicht, in Chloroform, Benzol und Aether schwer löslich ist. Das Paratoluidid ist eine farblose Verbindung vom Schmelzpunkt 185°; sie ist schwer löslich in Aether und Benzol leichter löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Aceton.

Nachdem nun durch die Untersuchungen von Michaelis und Schulze[6]) gezeigt war, dass

---

[1]) Berichte 2, 191.
[2]) Annalen 101, 303.
[3]) Compt. rend. 66, 748.
[4]) Inaugural-Dissertation. Giessen 1888.
[5]) Berichte 26, 569 und 572.
[6]) Berichte 27, 2572.

durch Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit salzsauren Salzen der aromatischen Amine Verbindungen entstehen, in denen entweder ein oder zwei Chloratome des Phosphoroxychlorids durch den einwerthigen Anilinrest NHC_6H_5 ersetzt sind (n-Oxychlorphosphine) lag es nahe, auch die Einwirkung des Phosphorsulfochlorids auf die genannten Salze zu studiren.

Die Untersuchungen, die ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis anstellte, führten jedoch zu einem ganz anderen Resultat.

n-Sulfochlorphosphine wurden nicht erhalten. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Wirkungsweise des Phosphorsulfochlorids mit der des Phosphortrichlorids übereinstimmte, indem zwei Chloratome des Sulfochlorids durch den zweiwerthigen aromatischen Rest $R \cdot N =$ ersetzt wurden, wenn R ein aromatisches Radikal bedeutet.

Ebenso wie Michaelis und Schroeter[1]) durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf salzsaures Anilin Phosphazobenzolchlorid erhalten hatten:

$$C_6H_5NH_2, HCl + PCl_3 = C_6H_5N : PCl + 3HCl$$

ergaben die nachstehenden Versuche eine ganz analoge Wirkungsweise des Phosphorsulfochlorids:

$$C_6H_5NH_2, HCl + PSCl_3 = C_6H_5N : PSCl,$$

welches Einwirkungsprodukt dementsprechend mit Sulfophosphazobenzolchlorid bezeichnet wurde. Die Wirkungsweise beider Körper entsprachen sich auch darin, dass zur Beendigung derselben ziemlich lange Zeit (mehrtägiges Erhitzen) nöthig ist.

Der Verlauf der Reaktion scheint allgemein zu sein, da auch analoge Verbindungen von den salzsauren Salzen des Ortho-, Paratoluidins, Parachloranilins und Pseudocumidins erhalten wurden. Im

[1]) Berichte 26, 490.

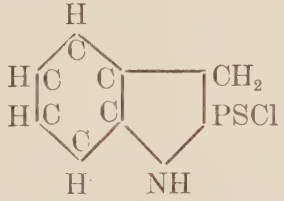
allgemeinen zeichnen sich die Sulfophosphazoverbindungen, im Gegensatz zu den Phosphazoverbindungen, durch grosse Beständigkeit gegen Alkalien, Säuren und Wasser aus, sie sind theilweise sogar, trotz des hohen Schmelzpunktes, im Vacuum fast unzersetzt destillirbar. Das Chloratom ist ausnahmslos durch Alkoholreste und solche der aromatischen Amine ziemlich leicht ersetzbar. Die Chloride, sowie ihre entsprechenden Aethylester, sind als schön krystallisirende Verbindungen erhalten worden. Die Aethylester sind ebenfalls sehr beständig gegen Alkalien, weniger jedoch die Anilide, welche sich durch Erhitzen mit Natronlauge unter Abspaltung des eingeführten Aminrestes zersetzen.

Bei der Einwirkung des Phosphorsulfochlorids auf salzsaures Anilin entstand als Zwischenprodukt Sulfophosphazobenzolanilid:

$$C_6H_5N : PS \cdot NHC_6H_5,$$

das jedoch nach längerem Erhitzen völlig in das Chlorid überging.

Glatter bildeten sich die übrigen Sulfophosphazoverbindungen, besonders die des o-Toluidins. Bezüglich der Constitution dieser Verbindung ist es nicht ausgeschlossen, dass ein durch den Rest — PSCl wegen der benachbarten in o-Stellung befindlichen Gruppen (CH_3 und NH_2) geschlossener Ring vorliege.



Der Zerfall der o-Verbindung beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Toluidin, Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure macht diese

Annahme nicht wahrscheinlich, da bei der ringförmigen Verbindung eine Loslösung des Phosphors vom Kohlenstoff nicht anzunehmen ist, so dass sich statt Toluidin und Phosphorsäure eine Amidobenzylphosphinsäure:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2PO(OH)_2\\NH_2\end{cases}$$

hätte bilden müssen. Auch entsteht bei Anwendung von salzsaurem p-Toluidin ein ebenso beständiges Sulfophosphazochlorid, dessen Schmelzpunkt (170 °) allerdings auffallend tiefer liegt als der der o-Verbindung (260 °).

In Betreff des Molekulargewichtes ist es nicht ausgeschlossen, dass diese Sulfophosphazo-Verbindungen nicht das einfache, sondern das doppelte, eventuell mehrfache Molekulargewicht besitzen. Wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen in einwandfreien Lösungsmitteln, z. B. Eisessig bei mässigen Temperaturen, war es leider nicht möglich Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen.

Experimenteller Theil.

Sulfophosphazobenzolchlorid.

$C_6H_5N : PSCl$.

30 gr (1 Mol.) trockenes salzsaures Anilin wurden mit 80 gr (2 Mol.) Phosphorsulfochlorid im Sandbade 8 Tage lang vorsichtig am Rückflusskühler erhitzt. Der anfangs breiförmige Kolbeninhalt war nach 72 Stunden unter lebhafter Salzsäureentwicklung in eine hellgelbe klare Flüssigkeit übergegangen, die bei weiterem Kochen allmählich dunkler wurde. Nach ungefähr 8 Tagen wurde die Flamme entfernt; der Kolbeninhalt erstarrte nun beim Abkühlen zu einer festen krystallinischen Masse, welche zum grössten Theil aus dem Sulfophosphazobenzolchlorid und unverändertem Phosphorsulfochlorid bestand. Das Chlorid wurde von dem Phosphorsulfochlorid durch Absaugen und durch Auswaschen mit Petroläther vollkommen befreit, getrocknet und in heissem Benzol gelöst, aus welchem es unter Aufnahme von $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol auskrystallisirte.

Die chemische Umsetzung, welche durch Erhitzen von Phosphorsulfochlorid und salzsaurem Anilin vor

sich geht, mag nach folgender Gleichung erläutert werden:

$$C_6H_5NH, HCl + 2\,PSCl_3 = C_6H_5N : PSCl + 3\,HCl + PSCl_3.$$

Die Analysen, die theils mit benzolhaltiger, als auch mit benzolfreier Substanz ausgeführt wurden, ergaben nachstehende Resultate:

Benzolbestimmung.

I. 0,5580 gr Substanz wurden innerhalb 7 bis 8 Stunden in dem Luftbade auf ungefähr 110° erhitzt. In dieser Zeit verloren die 0,5580 gr des Chlorids 0,0935 gr Benzol, welches einem Gehalte von 16,7% Benzol entspricht.

II. 0,2968 gr des Chlorids verloren auf 110° erhitzt 0,0485 gr Benzol. Dieses entspricht einem Benzolgehalte von 16,3%.

Chlorbestimmung.

I. 0,3256 gr benzolhaltige Substanz gaben mit concentrirter Salpetersäure und trocknem salpetersauren Silber im eingeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzt 0,2027 gr AgCl, entsprechend 15,3% Cl.

II. 0,2235 gr des Chlorids gaben 0,1406 gr AgCl entsprechend 15,5% Cl.

Stickstoffbestimmung.

0,3378 gr des benzolhaltigen Chlorides gaben 16,5 ccm N bei einem Barometerstande von 762 mm und einer Temperatur von 12° C., entsprechend 5,8% N.

Berechnet für: $C_6H_5N : PSCl + {}^1/_2\,C_6H_6$		Gefunden: I.	II.
C_6H_6	16,6 %	16,7 %	16,3 %
Cl	15,55 %	15,3 %	15,5 %
N	6,12 %	5,8 %	

Die Analyse der benzolfreien, bei 110° getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

Schwefelbestimmung.

0,2483 gr Substanz ergaben mit concentrirter Salpetersäure im eingeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt 0,3000 $BaSO_4$ entsprechend 16,6% S.

Phosphorbestimmung.

0,3112 gr Chlorid ergaben mit concentrirter Salpetersäure im eingeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt 0,1849 gr $P_2O_7Mg_2$ entsprechend einem Gehalte von 16,5% P.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,4105 gr Substanz lieferten 0,5671 gr CO_2 entsprechend 37,67% C und 0,1053 gr H_2O entsprechend 2,85% H.

	Berechnet für: $C_6H_5N:PSCl$	Gefunden:
S	16,89%	16,6 %
P	16,36%	16,5 %
C	37,99%	37,67%
H	2,64%	2,85%
N	7,39%	—
Cl	18,73%	—

Das Sulfophosphazobenzolchlorid krystallisirt aus Benzol in monoklinen Formen, die vorwiegend die Flächen des Orthopinakoid, Klinopinakoid, Klinodoma und Prisma, seltener die der Basis, des Orthopinakoid und Klinopinakoid aufweisen.

Das Chlorid schmilzt benzolfrei bei 149° C. Man kann dasselbe unzersetzt im luftverdünnten Raum destilliren. Der Siedepunkt liegt bei 280—290° C. bei einem Drucke von 80 mm.

Das Chlorid ist durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Es wird von Wasser weder in der Kälte

noch beim Kochen verändert und auch von wässerigen Alkalien und Säuren selbst beim Erhitzen nicht angegriffen. Erst von concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt, wird es zerstört, indem es in salzsaures Anilin, Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure zerfällt:

$$C_6H_5N : PSCl + 4\,H_2O$$
$$= C_6H_5NH_2, HCl + H_3PO_4 + H_2S.$$

Phenol wirkt in der Wärme auf das Sulfophosphazobenzolchlorid unter lebhafter Salzsäuregasentwicklung ein. Eisessig löst das Chlorid zwar, jedoch unter geringer Zersetzung. Es tritt beim Kochen mit Eisessig ein schwacher Geruch nach H_2S auf. Nicht ganz so beständig wie im reinen Zustand ist das Chlorid, wenn es nicht genügend umkrystallisirt ist, an der feuchten Luft. Der Schwefel des Chlorids wird dann leicht gegen Sauerstoff der Luft theilweise unter Bildung von Schwefelwasserstoff ausgetauscht.

Das Sulfophosphazobenzolchlorid ist leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Natronlauge, unlöslich in Ammoniak und Wasser.

Sulfophosphazobenzoläthylester.

$$C_6H_5N : PS \cdot OC_2H_5.$$

Diese Verbindung entsteht leicht durch Einwirkung von alkoholischem Natriumäthylat auf das Chlorid:

$$C_6H_5N : PSCl + C_2H_5ONa =$$
$$C_6H_5N : PS \cdot OC_2H_5 + NaCl.$$

Da das Chlorid sehr schwer in Alkohol löslich ist, so wurde es (1 Mol.) zur Darstellung des Esters in Benzol gelöst und eine Lösung von 1 Mol. Natrium in absolutem Alkohol hinzugefügt. Schon in der Kälte begann unter Abscheidung von Chlornatrium die Veresterung, die durch Erhitzen am

Rückflusskühler zu Ende geführt wurde. Der ganze Kolbeninhalt wurde nun in einen Scheidetrichter mit reinem Wasser gegossen, kräftig durchgeschüttelt und die überstehende Benzollösung mit Aether aufgenommen. Durch diesen schied sich schon ein Theil des Esters ab, da derselbe in Aether schwer löslich ist. Nach Entfernung des Wassers wurde der abgeschiedene Ester abfiltrirt und die mit frisch geglühtem Chlorcalcium getrocknete, ätherische Lösung verdunstet. Es hinterblieb eine weisse, klebrige Masse, welche beim Behandeln mit Aether den Aethylester als weisses Pulver hinterliess, das aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt wurde.

Stickstoffbestimmung.

0,1700 gr über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben 10,5 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 11° C. und 756 mm Barometerstand, entsprechend einem Gehalte von 7,3 % N. Berechnet 7,0 % N.

Der Sulfophosphazobenzoläthylester ist, sowie das Chlorid, ein sehr beständiger Körper, der bei 206° C. zu einer wasserklaren Flüssigkeit schmilzt. Er ist schwer löslich in Aether, leichter in Benzol und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

Sulfophosphazobenzolanilid

$C_6H_5N : PS \cdot NHC_6H_5$.

Die Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf salzsaures Anilin als Zwischenprodukt. 1 Mol. salzsaures Anilin wird mit 2 Mol. Phosphorsulfochlorid auf 130–140° höchstens 2–3 Tage erhitzt. Während dieser Zeit ist der ganze Kolbeninhalt in eine gelbe Flüssigkeit übergegangen. Der beim Erkalten krystallinisch ausgeschiedene Körper wurde abfiltrirt, mit Petroläther ausgewaschen

und aus Benzol umkrystallisirt. Die so erhaltene Verbindung bestand aus weissen Kryställchen, die bei 202° schmolzen. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

S = 13,57 %
P = 13,9 %
C = 52,03 %
H = 4,15 %
N = 9,5 %
Cl = 5,65 %

Da diese Werthe mit keiner Verbindung in Einklang gebracht werden konnten, war es ersichtlich, dass der erhaltene Körper nicht einheitlich war und das Chlor nur als Verunreinigung enthielt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gelang es, den chlorhaltigen Körper zu entfernen und die Verbindung in einheitlicher Form zu erhalten.

Die Analyse ergab auf die Formel:

$$C_6H_5N : PS \cdot NHC_6H_5$$

stimmende Zahlen.

Stickstoffbestimmung.

0,2185 gr Substanz lieferten 20,5 ccm Stickstoff bei 12° C. und 760 mm Barometerstand = 11,13 % N.

Schwefelbestimmung.

0,1802 gr Substanz lieferten 0,1742 gr $BaSo_4$ = 13,2 % S.

Phosphorbestimmung.

0,24 gr Substanz lieferten 0,1081 gr $P_2O_7Mg_2$ = 12,5 % P.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2121 gr Substanz lieferten 0,4538 gr CO_2 und 0,0877 gr H_{20} = 58,3 % C, resp. = 4,6 % H.

Berechnet:	Gefunden:
N 11,3 %	11,13 %
S 13,0 %	13,2 %
P 12,6 %	12,5 %
C 58,6 %	58,3 %
H 4,5 %	4,6 %

Das Sulfophosphazobenzolanilid bildet weisse, feine Nadeln, die bei 226 –227 ° schmelzen und von Wasser nicht verändert werden, sich jedoch bei längerem Kochen mit Natronlauge unter Abscheidung von Anilin zersetzen. Sie sind ziemlich leicht löslich in heissem Benzol, im reinen Zustande schwer löslich in Alkohol.

Sulfophosphazo-p-chlorbenzolchlorid.

$C_6H_4ClN : PSCl$.

Zur Darstellung des Sulfophosphazo-p-chlorbenzolchlorids erhitzt man 25 gr salzsaures p-Chloranilin mit ca. 50 gr Phosphorsulfochlorid mässig in einem Rundkolben, der mit einem Rückflusskühler versehen ist. Schon in kurzer Zeit, nach ungefähr 8 — 10 Stunden, verschwindet das salzsaure Salz sichtbar, indem eine hellgelbe, allmählich dunkler werdende Lösung an dessen Stelle tritt.

Nach 3 Tagen ist die Reaktion beendigt. Die Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten zu einem dicken Krystallbrei, dessen Hauptbestandtheil das Sulfophosphazo-p-chlorbenzol ist. Das unveränderte Phosphorsulfochlorid wird von dem Chlorid entfernt, und dieses mehrmals aus Benzol umkrystallisirt.

Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt ca. 60 % der theoretisch berechneten Menge.

Phosphorsulfochlorid wirkt in folgender Weise auf das salzsaure p-Chloranilin ein:

$$p.\ Cl \cdot C_6H_4NH_2, HCl + 2PSCl_3 =$$
$$p.\ Cl \cdot C_6H_4N : PSCl + 3HCl + PSCl_3.$$

Chlorbestimmung.

I. 0,3389 gr Substanz, getrocknet im luftverdünnten Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffinschnitzel, ergaben: 0.4389 gr AgCl, entsprechend: 32,01 % Cl.

II. 0,2633 gr Substanz ergaben 0,3419 gr AgCl, entsprechend einem Gehalte von: 32,12 % Cl.

Schwefelbestimmung.

0,2491 gr Substanz ergaben: 0.2587 gr $BaSO_4$, entsprechend: 14,27 % S.

Phosphorbestimmung.

0,2364 gr des Chlorids ergaben: 0,1185 gr $P_2O_7Mg_2$, entsprechend: 14,00 % P.

Stickstoffbestimmung.

0,3855 gr Substanz ergaben bei 14 ° C. und 746 mm Barometerstand 20,5 ccm Stickstoff = 6,14 % N.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl 31,70 %	32,01 %	32,12 %
S 14,30 %	14,27 %	
P 13,83 %	14,00 %	
N 6,25 %	6,14 %	
C 32,14 %	--	
H 1,78 %	—	

Das Sulfophosphazo-p-chlorbenzolchlorid bildet compakte Krystalle des monoklinen Systems, die sich an der Luft unverändert halten. Das Chlorid schmilzt bei 188 ° C. zu einer klaren Flüssigkeit, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Es ist auch im luftverdünnten Raum unzersetzt destillirbar. Bei einer Temparatur von 230 ° C. und 16 mm Druck geht eine fast farblose Flüssigkeit über, die bald krystallinisch wird. Geringe Spuren eines Zersetzungsproduktes färben das Destillat gelblich.

Das Sulfophosphazo-p-chlorbenzolchlorid ist leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, Aether und Petroläther. Eisessig löst es, zersetzt es jedoch unter Bildung von etwas Schwefelwasserstoff.

Sulfophosphazo-p-chlorbenzoläthylester.

$C_6H_4ClN : PSOC_2H_5$.

Der Ester wird, wie oben angegeben, durch Einwirkung von alkoholischem Natriumäthylat auf die Benzollösung des Chlorides erhalten:

$$C_6H_4ClN : PSCl + C_2H_5ONa =$$
$$C_6H_4ClN : PSOC_2H_5 + NaCl.$$

Nach dem Abfiltriren des Chlornatriums und Eindampfen des Filtrats hinterbleibt eine röthlich gefärbte, klebrige Substanz, die, in Alkohol gelöst, nach einiger Zeit (10—12 Stunden) den Ester in grossen compakten Krystallen ausscheidet. Nach mehrmaliger Umkrystallisation ist der Ester rein.

Der Aethylester bildet grosse, wasserklare, besonders gut ausgebildete monokline Krystalle, an welchen folgende Flächen beobachtet wurden: Basis, Klinopinakoid, Orthodomen, Prisma und Pyramide. Sie schmelzen bei 91° C. Der Ester ist beständig gegen verdünnte, kochende Natronlauge; er schmilzt in derselben, ohne sich zu verändern. In kaltem Aether und heissem Benzol ist er leicht löslich, schwer in Petroläther.

Stickstoffbestimmung.

0,3242 gr Substanz liefern bei 758 mm Barometerstand und 11° C. Temperatur: 15,5 ccm Stickstoff = 5,7 % N.

Berechnet: 5,99 % N.

Sulfophosphazo-o-toluolchlorid.

$o\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : PSCl.$

1 Mol. trockenes, salzsaures o-Toluidin wurde mit 2 Mol. Phosphorsulfochlorid am Rückflusskühler auf dem Sandbade mässig erhitzt. Unter starker Salzsäuregasentwicklung verflüssigte sich allmählich der ganze Kolbeninhalt innerhalb 36 Stunden. Die Flüssigkeit, welche noch 2 bis 3 Tage im mässigen Sieden gehalten wurde, schied nach und nach compakte Krystalle aus, welche sich fest aneinanderlagerten.

Nach dem Erkalten erstarrte der ganze Kolbeninhalt zu einem dicken Krystallbrei. Das unveränderte Phosphorsulfochlorid wurde von den Krystallen abgesogen, diese im Mörser zerkleinert und in heissem Benzol gelöst. Hieraus scheidet sich das Chlorid in kleinen glasklaren Kryställchen aus.

Die Ausbeute betrug fast 65 % der theoretischen.

Die quantitativen Bestimmungen führten zu der oben erwähnten Formel.

Chlorbestimmung.

I. 0,2735 gr Chlorid im luftverdünnten Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffinschnitzel getrocknet lieferten nach dem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und salpetersaurem Silber 0,1955 gr AgCl, was einem Gehalte von 17,68 % Cl entspricht.

II. 0,3115 gr angewandter Substanz ergaben 0,2243 gr AgCl, entsprechend einem Gehalte von 17,8 % Cl.

Schwefelbestimmung.

0,264 gr des getrockneten Chlorides ergaben 0,305 gr $BaSO_4$ entsprechend einem Gehalte von 15,86 % S.

Phosphorbestimmung.

0.2640 gr angewandte Substanz ergaben 0,1475 gr $P_2O_7Mg_2$ entsprechend einem Gehalte von 15,60 % P.

Zur Bestimmung des Schwefels, sowie des Phosphors wurden diese Elemente in dem getrockneten Chlorid mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von 170° zu Schwefelsäure, resp. Phosphorsäure oxydirt. Die Bestimmung dieser Säuren wurde nach den herkömmlichen Methoden vorgenommen.

Stickstoffbestimmung.

0.2132 gr angewandte Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 769 mm und bei einer Temperatur von 10° C. 12 ccm N, entsprechend 6,82 % N.

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung.

0,305 gr Substanz lieferten im geschlossenen Rohr mit chromsaurem Blei verbrannt 0,4587 gr CO_2 und 0,1016 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 41,01 C und 3,70 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C 41,22 %	41,01 %
H 3,44 %	3,70 %
S 15,72 %	15,86 %
Cl 17,44 %	17,8 u. 17,68 %
P 15,23 %	15,60 %
N 6,88 %	6,82 %

Das Sulfophosphazo-o-toluolchlorid krystallisirt aus einer concentrirten Benzollösung in glasklaren, wohlausgebildeten Kryställchen des monoklinen Systems; aus einer verdünnten Benzollösung bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels in feinen, glasklaren Nädelchen.

Das Chlorid schmilzt bei 260° C. und ist fast unzersetzt im luftverdünnten Raum destillirbar;

unter einem Druck von 28 mm siedet es bei 290° C.

In den meisten organischen Lösungsmitteln ist das Sulfophosphazo-o-toluolchlorid schwer löslich, so in Benzol, Alkohol, Petroläther und Aether, leicht in Xylol und Phosphorsulfochlorid. Unlöslich ist es in Wasser, Ammoniak und Natronlauge, wird aber auch hiervon in der Siedehitze nicht angegriffen und verändert. Gegen Salzsäure, auch concentrirte, ist es selbst bei hoher Temperatur unter gewöhnlichen Bedingungen beständig, wird jedoch von derselben bei starkem Drucke zersetzt.

3–5 gr des Chlorids wurden mit ungefähr 75 gr concentrirter Salzsäure in einer starkwandigen Glasröhre eingeschmolzen und im Wasserbade einer Temperatur von 100° C. ungefähr 8 Stunden ausgesetzt. Nach dieser Zeit war durchaus noch keine Veränderung wahrzunehmen. Das Chlorid schwamm in der Salzsäure wie zuvor; erst bei weiterem achtstündigen Erhitzen auf 150° im Luftbade war es zerstört. Es war vollkommen in der Salzsäure gelöst; die Röhre aber öffnete sich unter starkem Drucke, indem sie eine beträchtliche Menge Schwefelwasserstoff- und Salzsäuregas entströmen liess. Die Salzsäurelösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und hinterliess eine feste, gelbliche Masse, welche sich leicht in Wasser löste. Die qualitativen Versuche kennzeichneten diese Verbindung als phosphorsaures o-Toluidin. Denn beim Versetzen mit Natronlauge schied sich die freie Base des o-Toluidin als braunes Oel an der Oberfläche der Lösung ab und konnte durch Schütteln mit Aether leicht erhalten werden. Die wässerige Lösung enthielt phosphorsaures Natrium.

Durch die Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Sulfophosphazo-o-toluolchlorid wird

also dasselbe in Salzsäure, Schwefelwasserstoff und phosphorsaures Toluidin zerlegt:

$$CH_3 \cdot C_6H_4N : PSCl + 4H_2O =$$
$$CH_3 \cdot C_6H_4NH_2, HCl + H_3PO_4 + H_2S.$$

Sulfophosphazo-o-toluol-äthylester.

$$o \cdot CH_3 \cdot C_6H_4N : PSOC_2H_5.$$

Der Ester wird wie der des Sulfophosphazobenzolchlorids durch Einwirkung von alkoholischem Natriumäthylat auf eine Benzollösung des Chlorids dargestellt. Sogleich scheidet sich Chlornatrium aus der Lösung aus. Um die Veresterung zu beenden ist nur noch ein vorsichtiges Erhitzen der Lösung erforderlich. Hiernach lässt man den Kolbeninhalt erkalten und giesst ihn in einen geräumigen Scheidetrichter mit Wasser, schüttelt zur Lösung des Chlornatriums mehrmals durch und versetzt mit Aether. Der Aethylester geht alsdann vollkommen in Lösung, und man kann ihn in ätherischer Lösung leicht von dem darunter befindlichen Wasser trennen. Nach dem Trocknen überlässt man die Lösung der Krystallisation. Der Ester krystallisirt alsdann in feinen sternförmig gruppirten, weissen Nädelchen aus.

Der Aethylester des Sulfophosphazo-o-toluolchlorids schmilzt bei 176° C. und ist löslich in Aether, Alkohol, sehr leicht in Benzol und unlöslich in Wasser. Er ist, wie die übrigen Ester dieser Reihe, gegen wässeriges Alkali sehr beständig.

Stickstoffbestimmung.

0,1861 gr angewandte Substanz ergaben bei einer Temperatur von 11° und 755 mm Druck 10,8 ccm Stickstoff entsprechend: 6,8 % N.

Berechnet auf die Formel:

$CH_3 \cdot C_6H_4N : PSOC_2H_5$ 6,5 % N.

Sulfophosphazo-o-toluolphenylester.

$o \cdot CH_3C_6H_4 \cdot N : PSOC_6H_5$.

Zur Darsellung dieses Esters löst man 1 Mol. reines Phenol in trocknem Xylol, fügt 1 Mol. metallisches Natrium hinzu, erhitzt, bis die Bildung des Natriumphenolats vollendet ist, und versetzt dann mit einer Lösung von 1 Mol. des Chlorids in Xylol. Das Natriumphenolat verschwindet nach und nach, und ein voluminöser Niederschlag von Natriumchlorid tritt an dessen Stelle. Nach dem Abfiltriren des Chlornatriums, wird die Xylollösung eingedampft. Sie hinterlässt einen schmierigen Rückstand, welcher durch Behandeln mit Aether den Phenylester als ein weisses Pulver ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Benzol kann er leicht rein erhalten werden.

Der Phenylester bildet farblose, feine Kryställchen, die bei 236° C. schmelzen und in Aether, Alkohol schwer, dagegen in Benzol leicht löslich sind. Verdünnte Natronlauge, sowie verdünnte Säuren lassen ihn selbst in der Siedehitze unverändert.

Stickstoffbestimmung:

0,2069 gr des Phenylesters ergaben 9,6 ccm Stickstoff bei 13° C. und 747 mm Druck.

Dies entspricht einem Gehalte von 5,4 % N.

Berechnet 5,3 % N.

Sulfophosphazo-o-toluol-p-kresylester.

$o \cdot C_6H_3 \cdot C_6H_4N : PSOC_6H_4CH_3$

1 Mol. Natrium wurde mit einer Xylollösung von 1 Mol. durch Destillation entwässerten p-Kresols zur Bildung von Natrium-p-Kresolats erhitzt; hierauf mit einer Xylollösung von 1 Mol. Sulfophosphazo-o-toluolchlorid versetzt und längere Zeit erhitzt. Allmählich zeigte das Verschwinden des Natrium-

kresolats die Veresterung an. Die Flüssigkeit wurde vollkommen klar und durchsichtig. Nach längerem Erhitzen schied sich das gebildete Natriumchlorid ab. Dasselbe wurde abfiltrirt und die Lösung eingedampft. Aus der zurückbleibenden schmierigen Masse konnte der Kresylester durch wiederholtes Behandeln mit Aether rein erhalten werden.

Der p-Kresylester der Sulfophosphazo-o-toluolchlorids ist ein weisses Pulver, das bei 247° schmilzt. Er ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wässrige Natronlauge greift ihn nicht an.

Stickstoffbestimmung:

0,3105 gr angewandte Substanz lieferten 13,5 ccm N bei 10° und 769 mm Barometerstand, entsprechend 5,26 % N.

Berechnet 5,09 % N.

Sulfophosphazo-o-toluol-piperidid.

$$o \cdot CH_3C_6H_4N : PSN(CH_2)_5.$$

Piperidin wirkt schon in der Kälte auf das Sulfophosphazo-o-toluolchlorid, indem ein Molekül Piperidin für das Chloratom des Chlorids eintritt:

$$CH_3 \cdot C_6H_4N : PSCl + 2\,(CH_2)_5NH = CH_3 \cdot C_6H_4N : PSN(CH_2)_5 + (CH_2)_5NH.HCl.$$

Zur Darstellung der Piperidids lässt man auf 5 gr (1 Mol.) Chlorid in Benzollösung 4,17 gr (2 Mol.) Piperidin einwirken. Es bildet sich sofort salzsaures Piperidin, welches die ganze Lösung dickflüssig macht. Um das Ende der Reaktion herbeizuführen ist es rathsam, die ganze Lösung einige Minuten zu erwärmen. Dann filtrirt man das salzsaure Piperidin ab und überlässt die Benzollösung der Krystallisation. Das Piperidid scheidet sich aus der Lösung als weisses Pulver ab.

Die Verbindung schmilzt bei 236 ° C. und ist nur löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol und Aether. Gegen verdünnte Salzsäure ist sie beständig, verdünnte Natronlauge dagegen löst sie unter Zersetzung.

Stickstoffbestimmung.

0,2144 gr angewandter Substanz liefert bei einem Barometerstand von 758 mm und 14 ° C. 20,8 ccm Stickstoff, was einem Gehalte von 11.3 % N. entspricht.

Berechnet 11,11 % N.

Sulfophosphazo-o-toluolanilid.

$o \cdot CH_3 \cdot C_6H_4N : PSNHC_6H_5$.

Anilin wirkt auf das Sulfophosphazo-o-toluolchlorid ähnlich, jedoch bei weitem nicht so energisch, als das Piperidin.

Man löst zur Darstellung des Anilid das Chlorid in Benzol und erhitzt diese Lösung mit der entsprechenden Menge (2 Mol.) Anilin. Nach dem Ende der Reaktion filtrirt man das salzsaure Anilin ab, und dampft die Lösung ein. Es restirt alsdann eine weisse, schmierige Masse, die mit kaltem Alkohol behandelt, das Anilid als weissen Körper abscheidet. Nach wiederholtem Kochen mit Alkohol kann das Anilid rein erhalten werden.

Es schmilzt bei 162 °. In Aether und Petroläther ist die Verbindung schwer löslich, in Benzol und Alkohol unlöslich. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge tritt Lösung ein, jedoch unter Zerfall, indem Anilin abgespalten wird.

Stickstoffbestimmung.

0,2001 gr Substanz lieferten 18.3 ccm Stickstoff bei 10 ° C. und 765 mm Barometerstand. Dies entspricht 11,02 % N.

Berechnet 10,79 % N.

Sulfophosphazo-o-toluol-o-toluidid.

$CH_3 \cdot C_6H_4N : PS \cdot NHC_6H_4CH_3$.

o-Toluidin wirkt auf eine Benzollösung des Sulfophosphazo-o-toluolchlorids weder in der Kälte noch nach längerem Kochen ein. Zur Darstellung des o-Toluidids ist es daher zweckmässig, beide Componenten direkt einwirken zu lassen. Zu diesem Zwecke erhitzt man 1 Mol. des Chlorids mit 2 Mol. o-Toluidin vorsichtig in einem Kölbchen. Nach einiger Zeit verflüssigte sich der ganze Kolbeninhalt und erstarrte beim Abkühlen zu einer festen glasigen Masse, die im Mörser zerkleinert und wiederholt mit Wasser ausgekocht wurde, bis sämmtliches salzsaures o-Toluidin entfernt war. Der Rückstand wurde mit kaltem Alkohol versetzt. Während die schmierige Verunreinigung in Lösung ging, hinterblieb das o-Toluidid als reines weisses Pulver, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 258° C. zeigte.

Stickstoffbestimmung.

0,0702 gr dieser Verbindung lieferten bei 11° C. und 750 mm Barometerstand 6 ccm Stickstoff, entsprechend 10,05 % N.

Auf obige Formel berechnet 10,2 % N.

Sulfophosphazo-p-toluolchlorid.

$p\text{-}CH_3C_6H_4N : PSCl$.

Phosphorsulfochlorid wirkt auf salzsaures p-Toluidin schon in der Kälte etwas ein, indem sich kleine Mengen von Salzsäure bilden. Bei der Darstellung des Sulfophosphazo-p-toluolchlorids dürfen daher auch beide Körper (1 : 2 Mol.) nur vorsichtig erhitzt werden, da bei Ueberhitzung leicht Zersetzung eintreten kann. Nach ungefähr 6 Stunden hatte sich der Kolbeninhalt bereits verflüssigt, da

jedoch noch Salzsäuregas lebhaft entwich, musste noch zur Beendigung der Reaktion 2—3 Tage weiter erhitzt werden. Beim Abkühlen krystallisirte das Chlorid aus dem Phosphorsulfochlorid in feinen Krystallen aus, die durch Absaugen, Abwaschen mit Petroläther und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wurden.

Die Ausbeute beträgt fast 65 % der theoretisch berechneten.

Das Sulfophosphazo-p-toluolchlorid krystallisirt in kleinen flachen monoklinen Prismen mit den Flächen der Basis des Orthopinakoid und Klinopinakoid. Es schmilzt bei 170° C. Im Gegensatz zu der o-Verbindung lässt sich das Chlorid nicht im luftverdünnten Raum unzersetzt destilliren, da es zunächst sublimirt, bei stärkerem Erhitzen sich zersetzt.

Das Chlorid ist leicht löslich in Benzol und Xylol, schwer in Alkohol. Verdünnte Natronlauge löst geringe Spuren des Chlorids. Eisessig löst es ebenfalls, jedoch nur in der Siedehitze und unter geringer Zersetzung, indem ein unverkennbarer Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt.

Die Zersetzung des Chlorids im geschlossenen Rohr bei hohem Druck durch concentrirte Salzsäure vollzieht sich analog der o-Verbindung. Auch hier tritt erst Zersetzung bei einer Erhitzung über 150° ein:

$$p \cdot CH_3C_6H_4N : PSCl + 4H_2O =$$
$$p \cdot CH_3C_6H_4NH_2, HCl + H_3PO_4 + H_2S.$$

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Chlorbestimmung:

0,1915 gr angewandter Substanz ergaben mit concentrirter Salpetersäure und salpetersaurem Silber im eingeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt

0,1316 gr AgCl entsprechend einem Gehalte von 17,00 % Cl.

Schwefelbestimmung.

0,2015 gr Substanz wurde zur Oxydation ihres Schwefels im geschlossenen Rohre mit Brom und Wasser erhitzt, die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbarium als schwefelsaures Baryt gefällt. Es entstanden 0,2281 gr $BaSO_4$, entsprechend 15,54 % S.

Phosphorbestimmung.

0,5282 gr Substanz ergaben 0,2830 gr $P_2O_7Mg_2$, entsprechend 14,96 % P.

Auch bei dieser Bestimmung wurde der Phosphor durch Bromwasser zu Phosphorsäure oxydirt, diese als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt und nach bekannter Weise weiter behandelt.

Stickstoffbestimmung.

0,2517 gr Substanz ergaben 14,5 ccm N bei 9° und 758 mm Barometerstand, entsprechend 6,91 % N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,3106 gr Substanz lieferten 0,4663 gr CO_2 und 0,1022 gr H_2O. Dies entspricht 40,90 % C und 3,64 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C 41,22 %	40,94 %
H 3,44 %	3,64 %
S 15,72 %	15,54 %
P 15,23 %	14,96 %
Cl 17,44 %	17,00 %
N 6,88 %	6,91 %.

Sulfophosphazo-p-toluoläthylester.

$p \cdot CH_3 \cdot C_6H_4N : PS \cdot OC_2H_5$.

Der Ester kann hier durch Vermischen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle des Chlorides und von Natriumalkoholat erhalten werden.

Die Reaktion beginnt schon in der Kälte und wird durch Erwärmen zu Ende geführt.

Nach dem Erkalten giesst man den ganzen Kolbeninhalt in Wasser, um das gebildete Chlornatrium zu lösen. Der Ester sinkt alsdann als schweres Oel zu Boden, wird mit Aether extrahirt und kann nun vom Wasser getrennt werden. Die ätherische Lösung wird, nachdem sie mit frisch geglühtem Chlorcalcium getrocknet ist, der Verdunstung überlassen. Der Ester krystallisirt in Form zarter, weisser, federförmig angeordneten Krystalle aus.

Stickstoffbestimmung.

0,121 gr Substanz lieferten bei einer Temperatur von 11° C und 757 mm Barometerstand 6,8 ccm N = 6,67 % N. Berechnet 6,5 % N.

Der Ester schmilzt bei 176°.

Sulfophosphazo-p-toluol-p-toluidid.

$p \cdot CH_3C_6H_4N : PS \cdot p \cdot C_6H_4NH.$

Aehnlich dem Sulfophosphazo-o-toluolanilid, liess sich ein Sulfophosphazo-p-toluol-p-toluidid darstellen. Man bringt 2 Mol. p-Toluidin mit der benzolischen Lösung von 1 Mol. des Chlorides zusammen. Es tritt sofort Reaktion ein, indem sich salzsaures p-Toluidin bildet. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen dieses Salzes mit heissem Benzol, lasst man das Filtrat langsam verdunsten. Das p Toluidid scheidet sich dann als gelbliches Pulver aus der Benzollösung aus und wird mit Aether mehrmals ausgewaschen.

Stickstoffbestimmung.

0,2381 gr Substanz lieferten 21,1 ccm N bei 12° C. und 760° mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
10,22 % N	10,52 % N.

Der Schmelzpunkt des p-Toluidid liegt bei 182° C. Es ist löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Natronlauge zersetzt es unter Bildung von p-Toluidin.

Sulfophosphazo-p-toluolpiperidid.

$p \cdot CH_3 \cdot C_6H_4N : PSN(CH_2)_5$.

Der Verlauf der Reaktion bei der Darstellung dieser Verbindung ist der gleiche wie bei dem p-Toluidid, nur wirkt das Piperidin bedeutend energischer ein, als das p-Toluidin, sodass kaum eine Erwärmung zur Beendigung der Reaktion erforderlich ist. Man lässt beide Körper, Piperidin und Sulfophosphazo-p-toluolchlorid, in Benzollösung auf einander einwirken, filtrirt das sofort gebildete salzsaure Piperidin ab und dampft die Benzollösung ein.

Das Piperidid hinterbleibt, von einem schmierigen Körper verunreinigt, in der Schale. Es kann von demselben durch öfteres Auswaschen mit kaltem Alkohol vollkommen befreit werden.

Stickstoffbestimmung.

0,2179 gr Piperidid lieferten bei 11° C. und 749 mm Barometerstand 20,1 ccm Stickstoff.

Gefunden 10,83 % N.

Berechnet 11,11 % N.

Das Piperidid ist ein weisses Pulver, das aus Benzol umkrystallisirt, bei 275° schmilzt. In heissem Benzol ist es leicht löslich, unlöslich in Aether und Alkohol. Wasser und verdünnte Säuren greifen es nicht an.

Sulfophosphazopseudocumolchlorid.

$(CH_3)_3C_6H_2N : PSCl$.

Auch das salzsaure Pseudocumidin reagirt mit Phosphorsulfochlorid genau entsprechend den salz-

sauren Salzen des Anilins, Chloranilins und Toluidins. Erhitzt man 1 Mol. desselben mit 2 Mol. Phosphorsulfochlorid, mässig auf dem Sandbade, so entweicht stark Salzsäure, bis die Reaktion nach 3 bis 4 Tagen beendigt ist. Das gebildete Sulfophosphazochlorid scheidet sich während dieser Zeit schon in der Hitze als feste Krystallkruste, die aus sehr feinen Nädelchen besteht, aus. Nach dem Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt vollständig. Das Chlorid kann, nach dem Entfernen des Phosphorsulfochlorid durch Absaugen und Abwaschen mit Petroläther aus Benzol umkrystallisirt, leicht rein erhalten werden und schmilzt alsdann bei 257 °.

Die Reaktion geht auch hier folgendermassen vor sich:

$$C_6H_2(CH_3)_3NH_2, HCl + 2PSCl_3 =$$
$$C_6H_2(CH_3)_3N : PSCl + PSCl_3 + 3HCl.$$

Die folgenden Analysen bestätigen obige Formel:

Chlorbestimmung.

I. 0,2490 gr Substanz ergaben 0,1515 AgCl, entsprechend einem Gehalte von 15,05 % Cl.

II. 0,2648 gr Substanz ergaben 0,1604 gr AgCl., entsprechend 14,98 % Cl.

Schwefelbestimmung.

I. 0,2174 gr Substanz lieferten 0,2222 gr $BaSO_4$ entsprechend einem Gehalte von 14,03 % S.

II. 0,2606 gr Substanz lieferten 0,2545 gr $BaSO_4$, entsprechend 13,41 % S.

Stickstoffbestimmung.

0,2366 gr Substanz ergaben 11,6 ccm Stickstoff bei 10 ° C. und 759 mm Barometerstand, entsprechend 5,86 % N.

Phosphorbestimmung.

0,2432 gr Substanz ergaben 0,1185 gr $P_2O_7Mg_2$, entsprechend 13,60 % P.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl 15,33 %	15,05 %	14,98 %
S 13,82 %	14,03 %	13,41 %
N 6,04 %	5,86 %	
P 13,39 %	13,60 %	
C 46,65 %	—	
H 4,75 %	—	

Das Sulfophosphazopseudocumolchlorid ist schwer löslich in heissem Alkohol, Aether, Petroläther; leicht löslich in heissem Benzol, unlöslich in kaltem Alkohol. Von Alkalien und verdünnten Säuren wird es nicht angegriffen. Concentrirte Salzsäure zerlegt es erst in der Hitze und bei starkem Drucke. Die Bestimmung des Siedepunktes gelang nicht, da sich die Verbindung auch nicht im Vacuum destilliren liess. Sie zersetzte sich bei höherer Temperatur unter Bildung weisser Dämpfe.

Sulfophosphazopseudocumoläthylester.

$$(CH_3)_3C_6H_2N : PS \cdot OC_2H_5.$$

Der Aethylester des Sulfophosphazopseudocumolchlorids bildet sich ebenfalls durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Chlorid in Benzollösung:

$$C_6H_2(CH_3)_3N : PSCl + C_2H_5ONa =$$
$$C_6H_2(CH_3)_3N : PSOC_2H_5 + NaCl.$$

Nach dem Abfiltriren des Chlornatriums wird die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand in heissem Alkohol gelöst und der Krystallisation überlassen. Der Ester krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in Form feiner Nädelchen aus und kann durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht rein dargestellt werden.

Stickstoffbestimmung.

0,2090 gr Substanz lieferten 9,8 ccm Stickstoff bei 10° C. und 758 mm Barometerstand. Dies entspricht einem Gehalte von 5,60 % N.

Berechnet 5,8 % N.

Der Sulfophosphazopseudocumoläthylester ist sehr schwer löslich in Eisessig und Aether, ziemlich leicht in Alkohol und kaltem Benzol. Natronlauge, Salzsäure und Wasser verändern ihn unter gewöhnlichen Bedingungen nicht. Er schmilzt bei 201° C.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Landesuniversität zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir jederzeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Rostock, im August 1895.